

# 锂双原子分子激光感生荧光谱 的分析与研究\*

金 凤 马祖光

(哈尔滨工业大学激光教研室)

**摘要**——本文报道和分析了以 He 和 Ar 为缓冲气体、在 XeF351 nm 及 N<sub>2</sub>337 nm 紫外激光泵浦下, 得到锂蒸气在 500~600 nm 波段新的激光感生荧光谱, 初步探讨了产生这个新谱区的上、下能级。给出了锂蒸气中可能存在的动力学过程。还报道了用 XeCl 308 nm 紫外激光激励香豆素 102 染料产生的~474 nm 激光线条泵浦锂蒸气所得到的数条超辐射线。

## 一、引 言

对 Li<sub>2</sub> 中激光感生荧光谱的研究至今仅有十几年的历史。但是, 由于 Li<sub>2</sub> 是一种碱金属双原子分子, 具有许多诱人的特性, 作为一种能够产生高功率、高效率、在可见和近红外区可调频激光振荡的工作物质, 有着非常广阔的发展前景。目前, 美国、西德、法国、日本、苏联等国都在从事这方面的工作。

据 M. M. Hessel<sup>[1]</sup> 等人报道, Li<sub>2</sub> 的 B' $\Pi_u$ -X' $\Sigma_g^+$  带的吸收属于 450~600 nm 范围, 但 G. Herzberg<sup>[2]</sup> 给出的吸收谱范围则位于 450~560 nm。Ennen<sup>[3]</sup> 等人利用 B' $\Pi_u$  及 X' $\Sigma_g^+$  态的分子光谱常数, 采用电子计算机进行模拟计算, 求出 B' $\Pi_u$ -X' $\Sigma_g^+$  的发射谱应位于 450~540 nm 附近。这一结果与他们用连续氩离子的紫外激光 351 nm 激励锂蒸气所得到的实验结果基本一致。

## 二、实验与结果分析

我们用 XeF351 nm 及 N<sub>2</sub>337 nm 脉冲激光泵浦锂蒸气, 观察到了 Li<sub>2</sub> 的激光感生荧光谱中的 B' $\Pi_u$ -X' $\Sigma_g^+$  带的 450~520 nm 波段(以下简记为 I 区)和 500~600 nm 波段(以下简记为 II 区), 以及锂原子的 3s-2p(812.6 nm)和 3d-2p(610.3 nm)原子辐射。如图 1 所

本文 1986 年 10 月 15 日收到。修改稿 1987 年 5 月 4 日收到。

\* 本文为 1986 年光电子专业研究生学术讨论会论文。

示, 实验中获得的 II 区为束缚-束缚跃迁, 它与 I 区无论从结构上, 还是从所表现的特性上都存在很大的差别。首先, 从荧光相对强度随温度的变化来看, 随着温度的升高, I、II 两区的荧光强度都在增加, 但 I 区增长较快, 首先达到最大值, 然后开始下降, 而 II 区在实验所能达到的最高温度(1060°C)却一直没有达到极大值; 其次, 从荧光相对强度随缓冲气体压力的变化曲线可以看出, 虽然各个谱带的辐射强度随缓冲气体压力的变化都出现非单调的变化(参见图 2), 但 I 区对缓冲气体的依赖性较小, 而 II 区则较大。除上述两点以外, I、II 两区还存在以下差异: (1) 以 Ar 作缓冲气体时, I 区的强度一般较弱, 但 II 区却很强; 而以 He 作缓冲气体时, 两者都较强。(2) 用 337 nm 的  $N_2$  激光激励较之用 XeF 351 nm 更有利于 II 区的辐射, 但却不利于 I 区辐射。

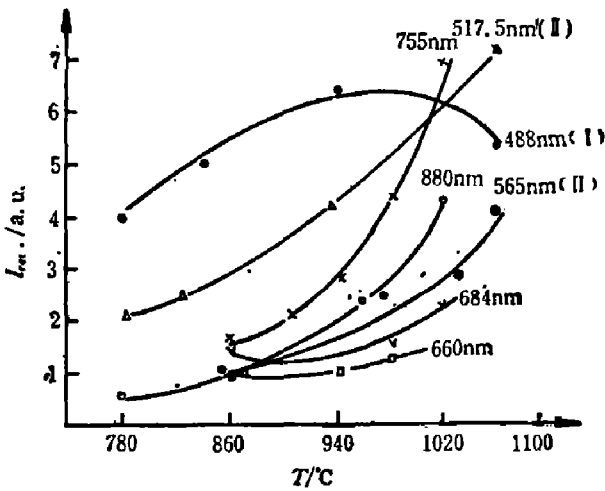


图 1 荧光相对强度随热管炉温度的变化  
Fig. 1 Relative intensity of fluorescence vs the temperature of heat-pipe.

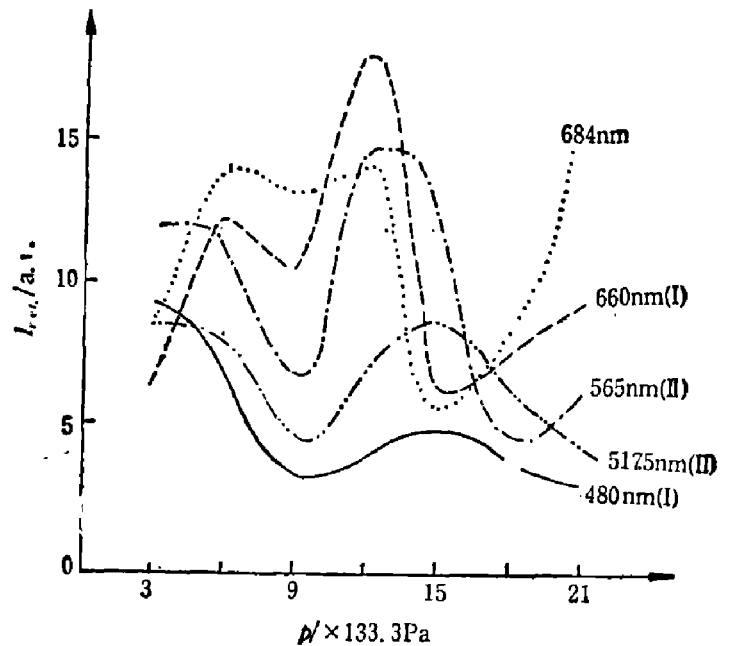


图 2 荧光相对强度随缓冲气体压力的变化  
Fig. 2 Relative intensity of fluorescence vs the pressure of buffer gas.

通过理论计算, 我们得到了对应于  $B'^1\Pi_u-X'\Sigma_g^+$  跃迁的弗兰克-康登因子和德 斯兰表

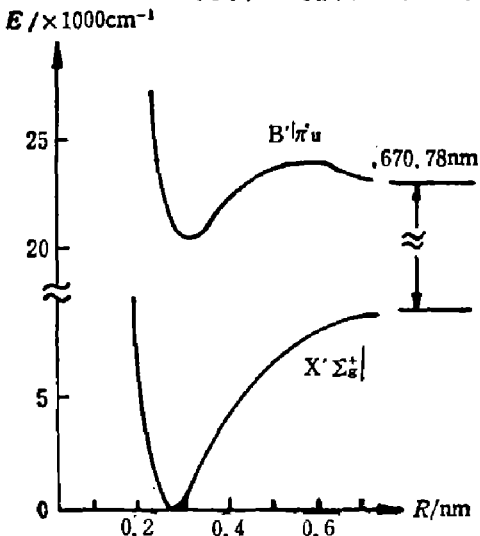


图 3  $Li_2$  的  $B'^1\Pi_u$  和  $X'\Sigma_g^+$  态能级图  
Fig. 3 Energy levels of  $B'^1\Pi_u$  and  $X'\Sigma_g^+$  states in  $Li_2$

(参见表 1、2)。分析这些结果可知, 在  $B'^1\Pi_u-X'\Sigma_g^+$  跃迁中, 位于  $B'^1\Pi_u$  及  $X'\Sigma_g^+$  态平衡位置附近的辐射对应于该带的 I 区 (如图 3), 且具有较大的弗兰克-康登因子; 而位于该带的 II 区辐射, 对应的弗兰克-康登因子较小, 并且只有当核间距  $R$  较大时, 才可能发射这个波段的辐射。从  $Li_2$  的能级图可以看出,  $B'^1\Pi_u$  态是一个势阱较浅的束缚态, 当核间距较大时, 势能曲线呈驼峰形, 为非稳定状态。因此, 具有较大核间距的  $Li_2 B'^1\Pi_u$  态分子存在的几率很小。它对 II 区辐射的贡献也必然很小。

综上所述, 我们有理由认为 I 区与 II 区的辐射虽同属于 M. M. Hessel 等人给出的  $B'^1\Pi_u-X'\Sigma_g^+$  的吸收范围之内, 但它们很可能来源于不同的上、下能

表 1  $B^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$  跃迁的弗兰克-康登因子  
Table 1 Franck-Condon factor of  $B^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$  transition.

$v^1$	$v^2$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		321.760	315.370	197.980	98.320	42.020	16.130	5.700	1.890	0.590	0.180
1		408.941	4.991	81.751	168.691	152.701	96.951	49.881	22.231	8.911	3.291
2		209.722	196.612	114.642	0.082	60.402	124.512	124.402	84.972	47.632	23.002
3		53.193	311.623	28.493	139.393	44.623	2.713	59.333	105.293	102.413	72.943
4		6.204	143.954	275.044	4.424	77.644	91.844	12.804	10.814	62.684	94.134
5		0.175	26.155	233.145	170.115	50.115	16.785	90.175	49.595	1.075	21.652
6		0.016	1.226	63.996	287.546	69.586	88.806	0.536	53.546	72.606	20.626
7		0.017	0.037	4.707	117.917	292.917	12.017	89.797	21.947	16.027	67.277
8		0.008	0.068	0.048	12.938	180.269	253.918	0.798	60.948	52.858	0.158
9		0.009	0.019	0.209	0.019	28.509	239.929	188.279	18.339	25.549	69.819

表 2  $B^1\Pi_u \sim X^1\Sigma_g^+$  跃迁的德斯拉表 (nm)  
Table 2 Deslandres table of  $B^1\Pi_u \sim X^1\Sigma_g^+$  band.

$\begin{matrix} \diagdown \\ V_2 \\ \diagup \\ V_1 \end{matrix}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	480.80	488.75	507.40	525.20	525.17	584.80	543.45	558.17	562.18	572.74
1	484.01	492.25	500.67	509.23	517.97	526.87	535.83	545.17	554.58	564.18
2	478.00	488.05	494.24	502.59	511.09	519.76	528.53	537.57	546.72	556.04
3	472.25	480.10	488.10	496.24	504.53	512.97	521.56	530.31	539.21	548.28
4	466.74	474.41	482.27	490.16	498.25	506.47	514.35	523.37	532.04	540.36
5	461.45	468.95	476.57	484.33	492.22	500.25	508.42	516.73	525.15	533.77
6	456.86	460.69	471.34	478.72	486.43	494.27	502.25	510.35	518.59	526.07
7	451.46	458.69	465.82	473.33	480.86	488.56	496.31	504.25	512.23	520.44
8	446.72	453.74	460.37	468.12	475.49	482.88	490.59	498.32	504.16	514.16
9	442.14	449.01	456.00	463.10	470.31	477.68	485.07	492.63	500.30	508.10

级之间的跃迁。

另外,通过对实验结果及其理论分析,我们还得知 II 区不可能由下列因素所致: (1) 泵浦激光的噪声和热管中的背景辐射; (2)  $\text{Li}^7$  的同位素双原子分子  $\text{Li}_2^6$ 、 $\text{Li}^6\text{Li}^7$  及锂的其它高聚物分子  $\text{Li}_3$ 、 $\text{Li}_4$  等; (3) 金属与缓冲气体原子形成的金属-惰性气体分子; (4) 多量子过程及其它非线性过程。因此, II 区辐射仅可能来源于热管炉中的  $\text{Li}_2^7$ , 但它不属于  $B^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$  辐射。

如果认为系统中只存在单光子的共振激发过程, 那么, 考虑到宽带影响, 无论是用  $\text{XeF}$  351 nm 激光还是用  $\text{N}_2$  337 nm 激光激励,  $\text{Li}_2$  所能达到的最高电子态都为  $O^1\Pi_u$  (参见图 4)。而从目前已知的  $\text{Li}_2$  的几个较低电子态的能级图中, 找不出满足下面几个条件的能级对: (1) 上、下能级均为强束缚态; (2) 辐射所对应的区域位于 II 区; (3) 由偶极跃迁选择定则应为允许跃迁; (4) 跃迁对应有较大的弗兰克-康登因子。由此, 我们根据在  $\text{Na}$  中对于紫色扩散带产生机制的讨论, 假设在  $O^1\Pi_u$  态附近存在一个未知的三重态  $O^3?g$ , 并且由于其与  $O^1\Pi_u$  态的强烈的耦合作用, 可以用  $O^1\Pi_u$  态的分子光谱常数作为  $O^3?g$  态相应光谱常数的零级近似。通过计算可知, 在这样的近似下, 将所得到的 II 区辐射归结为  $O^3?g-a^3\Pi_u$  跃迁, 是能够满足前面提出的四个条件的。

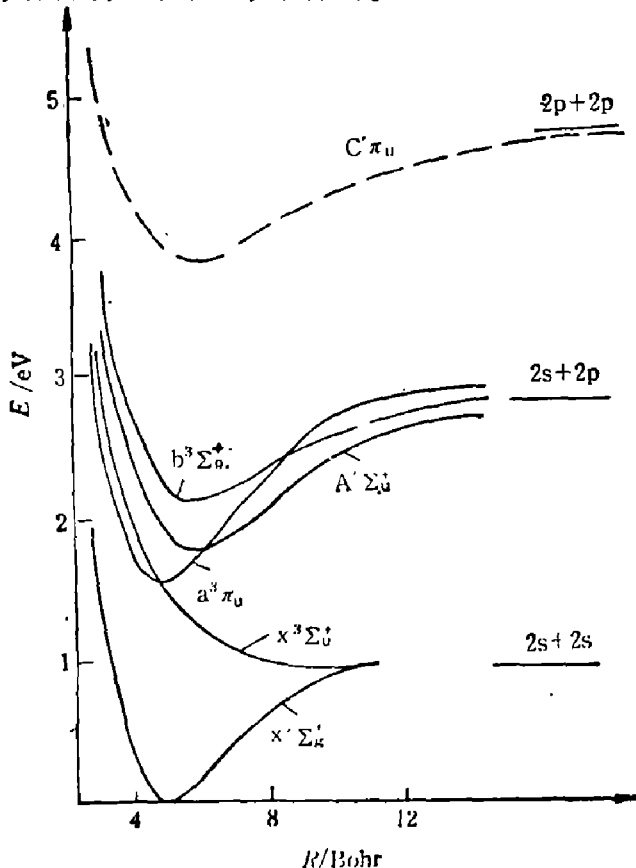


图 4 锂双原子部分势能曲线  
Fig. 4 Partial potential curves of lithium dimer.

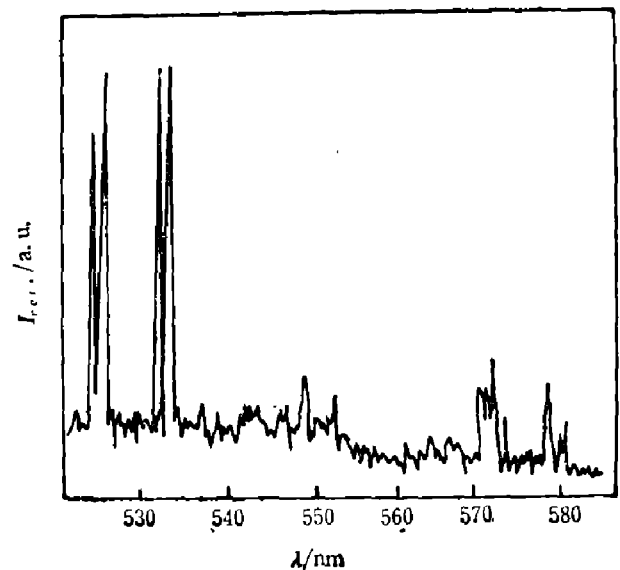


图 5 由 474 nm 激光激励锂蒸气在 523.4 nm 和 531.8 nm 产生的 4 条强辐射线  
Fig. 5 The four superradiative lines near 523.4 nm and 531.8 nm induced by a dye laser radiation of 474 nm.

另外,用  $\text{XeCl}$  准分子激光泵浦香豆素 102 染料, 调节输出波长至 474 nm, 这时, 输出能量大约为 1 mJ, 以此激励热管炉中的锂蒸气, 得到如下结果: (1) 在 523.4 nm 和 531.8 nm

附近各记录到两条强谱线,它们的特点是谱线宽度较窄,大约为0.4~0.8 nm,并且谱线的发散角也很小(参见图5);(2)在570~580 nm波段,也观察到6~8条较窄的强线,但强度稍低于前面的几条线;(3)在480 nm~500 nm波段,还出现了一个带状结构,峰值大约在490 nm附近;(4)记录低于泵浦波长的短波区的荧光,可得到一个以450 nm为中心波长的带状谱,其形状与490 nm附近的结果成镜像;(5)在温度及缓冲气体压力发生变化的情况下,531.8 nm及523.4 nm附近的4条强线互相竞争。

用铝镜作后反射镜,观察单反射镜效应,效果非常明显,在523.4 nm和531.8 nm附近的四条线中,仅有三条线的强度仍很强,另一条线则由于竞争而受到抑制。单反射效应使强线的强度增加十余倍,表明蒸气中具有较高的单程增益,经判断,这三条强线为超辐射线。改用470 nm及478 nm激光作为泵浦光源,也观察到了这种强线类似的超辐射输出,但强线的波长有所改变。

由计算得到的弗兰克-康登因子及德斯兰表,可以认为染料激光将 $Li_2$ 由 $X^1\Sigma_g^+$ 态的 $V''=2, 8$ 等振动能级激发到 $B'^1\Pi_u$ 态的 $V'=6, 14$ 等振动能级,而从 $V'$ 向 $V''$ 的跃迁则产生了所观察到的超辐射。

### 三、结 语

综上所述,我们得出以下结论:(1)在锂蒸气的荧光谱的观测中,以He作为缓冲气体较之以Ar作为缓冲气体更为有利;(2)热管炉中的惰性气体,决不只起到缓冲作用,它们不仅参与了粒子间的能量转移,同时,还在一定程度上起到了热传导的作用;(3)在锂蒸气中,对于XeF及 $N_2$ 的激光泵浦,在我们所采用的实验条件下,由于弛豫过程中粒子数较分散,而不象在Na中存在着间接辐射泵浦过程<sup>[4]</sup>,因而不利于三重态 $b^3\Sigma_g^+$ 的粒子数积累,所以没有观察到 $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_g^+$ 辐射;(4)观察到的 $O^3\gamma_g \sim a^3\Pi_u$ 辐射,波长从500 nm扩展到620 nm,这样宽的波段范围在实现激光振荡时,有利于产生调频输出,并且该区域恰好位于海水的透明区,适用于激光在水下的传输和通讯;(5) $N_2$ 激光的窄带输出更有利于 $C^3\gamma_g \sim a^3\Pi_u$ 带的辐射。

470 nm附近的窄带染料激光泵浦有利于 $B'^1\Pi_u$ 态的粒子数积累,并且,由于锂蒸气对530~580 nm谱区的增益较大,单反射镜效应显著,因而观察到了超辐射现象。

### 参 考 文 献

- [1] Hessel M. M. and Vidal C. R., *J. Chem. Phys.*, **70** (1979), 4439.
- [2] Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, V. I Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, INC, 1950.
- [3] Ennen G. et al., *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 5812.
- [4] 马祖光, *光学学报*, **2**(1982), 233.

# ANALYSIS AND RESEARCH ON LASER-INDUCED FLUORESCENCE SPECTRA IN LITHIUM DIMER

JIN FENG, MA ZUGUANG  
(*Laser Group, Harbin Institute of Technology*)

## ABSTRACT

A new laser-induced fluorescence spectrum of lithium vapor in the range of 500~600nm pumped by XeF (351.1nm) and N<sub>2</sub>(337.1nm) UV lasers with He and Ar as buffer gases is reported and analyzed. The upper and lower energy levels to produce the new emission spectra are discussed primarily. The potential kinetic process in the lithium vapor is given. Four superfluorescence lines are reported.